

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(II)特許出願公開番号

特開2002-301372

(P2002-301372A)

(43)公開日 平成14年10月15日 (2002.10.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 01 J 27/053		B 01 J 27/053	M 4 G 0 6 9
35/02		35/02	K 4 H 0 2 9
35/10	3 0 1	35/10	3 0 1 B
C 10 G 35/085		C 10 G 35/085	
45/10		45/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 10 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願2002-7718(P2002-7718)

(22)出願日 平成14年1月16日 (2002.1.16)

(31)優先権主張番号 特願2001-27805(P2001-27805)

(32)優先日 平成13年2月5日 (2001.2.5)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター
東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

(71)出願人 000105567

コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72)発明者 渡辺 克哉

埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油
株式会社中央研究所内

(74)代理人 100070161

弁理士 須賀 純夫

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 固体酸触媒、その製造方法およびそれを使用する軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法

(57)【要約】

【課題】 有機イオウ化合物を含有する軽質炭化水素油の脱硫と異性化とを同時に行なえる固体酸触媒において、触媒の圧縮強度が高く反応器に充填したときに破壊するおそれがなく、かつ、本来の固体酸性が維持されていて、活性の高い成形触媒の製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) ジルコニウム水酸化物に硫酸根含有物質を添加して硫酸化処理すること、(B₁) 硫酸化処理したものの、結合材として擬ペーマイトを加え、第VIII族金属を含む水溶液で混練することか、または(B₂) 硫酸化処理したものに第VIII族金属を担持させた後、結合材を含む水溶液で混練すること、(C) 混練物を触媒の形状に成形すること、および(D) 成形物を550～800℃の温度で焼成して触媒を製造する。水素化脱硫異性化は、この触媒に、イオウ分含有量700質量ppm以下の軽質炭化水素および水素を、温度：160～240℃、圧力：1.0～4.5MPa、LHSV：1.0～10h⁻¹、水素／油比：100～1000NL/Lの反応条件下に接触させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の諸工程からなる固体酸触媒の製造方法：

(A) ジルコニウム水酸化物に硫酸根含有物質を添加し硫酸化処理をすること、(B₁) 硫酸化処理されたジルコニウム水酸化物に結合材として擬ペーマイトを加え、第VIII族金属の1種または2種以上を含む水溶液で混練すること、(C) 混練物を触媒の形状に成形すること、および(D) 得られた成形物を550～800℃の温度で焼成すること。

【請求項 2】 下記の諸工程からなる固体酸触媒の製造方法：

(A) ジルコニウム水酸化物に硫酸根含有物質を添加し硫酸化処理をすること、(B₂) 硫酸化処理されたジルコニウム水酸化物に第VIII族金属の1種または2種以上を担持させた後、結合材として擬ペーマイトを加え、水で混練すること、(C) 混練物を触媒の形状に成形すること、および、(D) 得られた成形物を550～800℃の温度で焼成すること。

【請求項 3】 請求項1または2に記載の方法によって製造された触媒であって、比表面積が50～200m²/g、全細孔容積が0.05～0.5cc/g、圧縮強度が0.3kg/2mm以上である固体酸触媒。

【請求項 4】 比表面積が60～180m²/g、全細孔容積が0.1～0.4cc/g、圧縮強度が0.5kg/2mm以上である請求項3の固体酸触媒。

【請求項 5】 請求項3または4に記載の触媒に、イオウ分含有量700質量ppm以下の軽質炭化水素および水素を、温度：160～240℃、圧力：1.0～4.5MPa、LHSV：1.0～10h⁻¹、水素/油比：100～1000NL/Lの反応条件下に接触させることを特徴とする軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体酸触媒とその製造方法に関し、詳しくは、第VIII族金属を担持した硫酸根含有ジルコニアーアルミナ触媒の、工業的使用に適するものと、その製造方法に関する。本発明はまた、この触媒を使用して行なう、軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法にも関する。

【0002】

【従来の技術】炭化水素の異性化やアルキル化に、固体酸触媒、とくに第VIII族金属を担持した硫酸根含有ジルコニア触媒が使用されている。この触媒に限らず、工業的に使用する固体酸触媒は、触媒活性が高いだけでなく、反応装置に充填したときに自重で破壊されないよう、触媒がある程度の強度を有する必要がある。そのため、従来は、粉体である固体酸触媒をそのまま加圧してタブレット化するか、または適当な結合材を用いて、柱

状、四ツ葉状、球状、粒状などの形をもった成形体としてから、反応装置に充填して用いることが多かった。

【0003】しかし、単に加圧成形して得たタブレット触媒は、粉体を押し固めただけのものであるから、実装置を運転している間に破壊されやすく、また多孔体ではないために、触媒内部を反応の場として使えず、反応物との接触面積が小さくて、活性が低い。

【0004】結合材を用いて成形体とすれば、多孔質で接触効率の高い触媒が得られるものの、一定の強度を確保するためには、ある程度の結合材の量が必要であり、多量の結合材が加われば成形触媒中の固体酸濃度が減少し、触媒活性が低くなる。さらに、結合材自体が触媒表面の活性点を破壊し、触媒の性能を低下させることもある。

【0005】結合材を使用する技術の例を挙げれば、水酸化ジルコニウムまたはジルコニアに、結合材としてペーマイト状態のアルミナを混合して成形することからなる触媒の製造方法が提案された(特開平9-38494および特開平11-57478)。これらの方によれば、多孔質で接触効率の高い触媒が得られるものの、結合材であるアルミナと、原料である水酸化ジルコニウムやジルコニアとの結合力が弱いために、触媒の圧縮強度を、あまり高くすることができない。圧縮強度を高めるためには、結合材であるアルミナの混合量を増さなければならないが、そうすると成形した触媒中に占めるアルミナの相対的な割合が増大してしまい、固体酸量の少ない、すなわち活性の低い触媒となってしまう。

【0006】別法として、水酸化ジルコニウムまたはジルコニアに硫酸根を担持させたものを焼成し、その後にアルミナを結合剤として添加して成形する方法もあるが、この製造方法による触媒は、アルミナが硫酸根を被覆してしまって固体酸性が著しく低いため、実用的な触媒といえない。

【0007】このようなわけで、粉体である固体酸触媒から、圧縮強度が高く、かつ、結合材の量が少なく、従って強い固体酸性を有する、成形された固体酸触媒を製造するにはどうすればよいかが、この技術の分野で引き続き課題になっていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、固体酸触媒を製造する既知の諸方法の欠点にかんがみてなされたものであって、その目的は、固体酸触媒の製造において、触媒の圧縮強度が高く、かつ、成形触媒においても本来の固体酸性が維持されている触媒を製造する方法を提供することにある。

【0009】その方法により製造した固体酸触媒を用いて、有機イオウ化合物を含有する軽質炭化水素油の脱硫と異性化とを、同時に達成することができる水素化脱硫異性化方法を提供することもまた、本発明の目的に含まれる。

【0010】

【課題を解決するための手段】この目的を達成する本発明の固体酸触媒の製造方法には、つぎの二つの態様がある。その一つは、下記の諸工程からなる固体酸触媒の製造方法である：

(A) ジルコニウム水酸化物に硫酸根含有物質を添加し硫酸化処理をすること、(B₁) 硫酸化処理されたジルコニウム水酸化物に結合材として擬ペーマイトを加え、第VIII族金属の1種または2種以上を含む水溶液で混練すること、(C) 混練物を触媒の形状に成形すること、および(D) 得られた成形物を550～800℃の温度で焼成すること。

【0011】いまひとつは、下記の諸工程からなる固体酸触媒の製造方法である：

(A) ジルコニウム水酸化物に硫酸根含有物質を添加し硫酸化処理をすること、(B₂) 硫酸化処理されたジルコニウム水酸化物に第VIII族金属の1種または2種以上を担持させた後、結合材として擬ペーマイトを加え、水で混練すること、(C) 混練物を触媒の形状に成形すること、および、(D) 得られた成形物を550～800℃の温度で焼成すること。

【0012】本発明の軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法は、上記いずれかの方法により製造した触媒を使用して、イオウ分含有量700質量ppm以下の軽質炭化水素および水素を、温度：160～240℃、圧力：1.0～4.5MPa、LHSV：1.0～10h⁻¹、水素／油比：100～1000NL/Lの反応条件下に触媒に接触させることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】発明者らは、前記した既知の諸技術の欠点を克服することを意図して、鋭意研究を重ねた。その結果、固体酸触媒の製造において、それが本来有するばらずの触媒活性に悪影響を与えないために、触媒製造の工程を、まず硫酸根を含有させた水酸化ジルコニウムを用意してこれを原料として使用することからスタートするのが必須条件であることを見出した。さらに、この硫酸根含有水酸化ジルコニウムを焼成することなくそのまま成形原料として使用すること、その上で、結合材として擬ペーマイトを添加した混練物を550～800℃で焼成することによって、高い圧縮強度と高い水素化脱硫異性化活性とが両立する触媒が得られることを見出して、本発明を完成した。

【0014】以下、本発明の各構成要素について説明する。

【0015】【水酸化ジルコニウム】本発明で使用する水酸化ジルコニウムは、ジルコニウムの水酸化物だけではなく、部分酸化水酸化物であってもよい。それゆえ、以下の記述においては、「水酸化ジルコニウム」、「ジルコニウムの水酸化物」の語で、両者を代表させる。水酸化ジルコニウムには、Zr(OH)₄、Zr(OH)₂、Z

r(OH)₃およびZrO(OH)₂などの諸形態があり、そのいずれも使用することができるが、Zr(OH)₄およびZrO(OH)₂が好ましい。これらの水酸化ジルコニウムは、水和物であってもよい。水酸化ジルコニウムは市場で入手できるから、それを使用すればよいが、場合によっては、ジルコニウムの水可溶性塩溶液の液性をアルカリ性にして沈殿させるなど、既知の方法によって製造してもよい。

【0016】【硫酸化処理剤および硫酸根の量】本発明

10 の一つの特徴は、ジルコニウムの水酸化物に対し、硫酸根を含有させる硫酸化処理をしてから触媒製造を進める。硫酸根を与える処理剤としては、硫酸、硫酸アンモニウム、亜硫酸、亜硫酸アンモニウム、硫化水素、亜硫酸ガス等が挙げられるが、好ましくは硫酸、硫酸アンモニウムである。含有させる硫酸根の量は、イオウ(S) 分として、0.1～10質量%、好ましくは0.5～5質量%である。硫酸根の量がイオウ分として0.1%未満であると、製品である触媒中の固体酸の量が少なすぎ、触媒が十分な活性を示さない。一方、10質量%を超えると、ジルコニアの表面をイオウが被覆しすぎて、かえって触媒活性が低くなるばかりか、触媒製造中に硫酸が流出してしまい、装置を腐食するなどの問題が生じる。

【0017】【硫酸化処理の方法】硫酸化処理を行なうには種々の方法が可能であるが、一般的には、吸着法、含浸法および混合法である。

【0018】吸着法は、液体または固体である硫酸化処理剤を1～10倍の水に溶解して、溶液を、ジルコニウムの水酸化物に吸着させる方法である。たとえば、処理剤の水溶液にジルコニウムの水酸化物を入れ、攪拌して吸着させる。その後、余分な処理剤水溶液は、濾過により除くことが可能である。濾過して得た硫酸根を含有するジルコニウムの水酸化物は、乾燥させてもさせなくてもよい。含有させる硫酸根の量は、水に溶解する硫酸化処理剤の量や、吸着させる時間などを調節することによってコントロールできる。

【0019】含浸法は、固体または液体の硫酸化処理剤を溶媒に溶解し、この溶液をジルコニウムの水酸化物に含浸させることにより、硫酸根を含有するジルコニウムの水酸化物を得る方法である。

【0020】混合法は、硫酸化処理剤が固体であるものを、ジルコニウムの水酸化物に含有させる場合に採用する方法である。

【0021】【第VIII族金属の担持】第VIII族金属成分としては、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ニッケル、コバルト等が用いられ、好ましいのは、白金、パラジウムおよびルテニウムである。これらの第VIII族金属は、2種以上を混合して担持させてもよい。

【0022】第VIII族金属成分を触媒に担持させる手法には、前述のように、硫酸化処理されたジルコニウム水

酸化物と結合材とに、これら金属の1種または2種以上を含む水溶液として添加して混練する(B₁)、同時混練法とでもいべき手法と、硫酸化処理されたジルコニウム水酸化物に、まずこれら金属の1種または2種以上を担持させたのちに結合材を加え、水で混練する

(B₂)、混練前担持法とでもいべき手法とがある。

【0023】同時混練法の場合には、第VIII族金属成分を、その塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫酸塩、硝酸塩、アンミン錯塩等各種の水溶性塩の形で添加する。装置の腐食を考慮に入れると、酸性を有しないアンミン錯塩が好ましい。

【0024】混練前担持法の場合、第VIII族金属成分を担持させる方法にはとくに制限がないが、当業者に周知の含浸法およびイオン交換法が、代表的な方法である。要するに、硫酸根を担持した水酸化ジルコニウムに、高分散かつ均一に担持させることができる限り、どのような方法でもよい。担持に使用する金属化合物は、上記した各種の水溶性塩のいずれでもよい。

【0025】第VIII族金属の担持量は、上記した担持の手法のどちらを選択したかにかかわらず、最終的に得られる固体酸触媒中に占める割合で、0.05～1.0質量%、好ましくは0.05～5質量%となるようにする。0.05質量%未満では貴金属成分を有する固体酸触媒としての性能が不十分であり、逆に1.0質量%を超えると、金属成分の分散性が低下して、触媒の性能がむしろ低くなることがある。

【0026】【結合材】本発明に用いる結合材は、アルミナの中で、擬ペーマイト構造を有するものが最適であるから、これを用いる。擬ペーマイトは、一般に、粉末状態か、または液中に分散したジルの状態のものを入手することができ、水酸化アルミニウムが低重合した構造(A₁OOH)_nを有している(nは1より大きい数)。擬ペーマイトは、粒子表面を酢酸イオンや塩素イオンのような1価のマイナス電荷で安定化させ、それ以上の重合による高分子化を抑制した状態で市販されている。本発明においては、後工程の焼成により、擬ペーマイトの結晶形態が変化して、最終的にはγ-アルミナまたはα-アルミナとなるのであるが、結合材として、たとえば、γ-アルミナやα-アルミナをはじめから使用した場合には、触媒の圧縮強度が高まらず、実用的な触媒は得られない。

【0027】この差異は、擬ペーマイト構造を有するアルミナの粒子がプラス電荷を帯びており、触媒製造のための原料である硫酸根含有水酸化ジルコニウムと強く結合するためである。硫酸根含有水酸化ジルコニウムは粒子表面が硫酸によりマイナス電荷を帯びているため、アルミナのプラス電荷と結合することができ、その結合が強い圧縮強度をもたらすと考えられる。これに対し、γ-アルミナやα-アルミナ等は表面のプラス電荷が足りないため、硫酸根含有水酸化ジルコニウムとは強固に結

合せず、結果として、触媒の実用上必要な圧縮強度を実現することができないものと解される。

【0028】【触媒の製造-手順】前記のように、本発明では固体酸触媒の製造手順として、硫酸根含有水酸化ジルコニウムと結合材とを、1種または2種以上の第VII族金属を含有する水溶液で混練するか(B₁)、または、第VIII族金属を1種または2種以上まで担持させた硫酸根含有水酸化ジルコニウムと、結合材とを水で混練する(B₂)、という2種の態様がある。これに続いて、混練物を触媒形状に成形し、550～800℃の温度で焼成して安定化させる。

【0029】【触媒の製造-混練】本発明を実施するに当たり、触媒原料を混練するには、一般に触媒の製造に用いられているニーダーであれば、どのようなものを用いてもかまわない。上記した(B₂)の態様においては、硫酸根含有水酸化ジルコニウムと結合材とを混合し、攪拌したのち、そこへ1種または2種以上の第VIII族金属を含有する水溶液を添加しながら、混練する。上記(B₂)の態様においては、1種または2種以上の第VIII族金属を担持した硫酸根含有水酸化ジルコニウムを、結合材と混合し、攪拌したのち、そこへ水を添加して混練する。

【0030】混練に当たっては、メタノール、エタノールなどのアルコール系の有機溶媒、硫酸、希硫酸、硝酸、塩酸、酢酸などの酸性溶媒など、さまざまな溶媒を、単独で、または2種以上混合して使用することができる。しかし、通常は水で十分であり、かつそれが好ましい。

【0031】硫酸根含有水酸化ジルコニウムと結合材、または1種または2種以上の第VIII族金属を担持した硫酸根含有水酸化ジルコニウムと結合材との割合は、最終的に得られる固体酸触媒中に占める割合にして、酸化物基準で、酸化ジルコニウム/アルミナ=97/3～80/20(単位は質量%)となるようにすることが好ましい。アルミナの量が3質量%未満では結合材の量が少なすぎて結合力が弱く、触媒に必要な圧縮強度が発現しない。一方、アルミナの量が20質量%を超えると、触媒の圧縮強度は高まるものの、相対的な硫酸根含有水酸化ジルコニウムの量が減少してしまい、必要な固体酸量を確保できなくなる。95/5～85/15の範囲が、とくに好ましい。

【0032】【触媒の製造-成形】硫酸根含有水酸化ジルコニウムと結合材とを1種または2種以上の第VIII族金属を含有する水溶液で混練したもの、および1種または2種以上の第VIII族金属を担持した硫酸根含有水酸化ジルコニウムと結合材とを水系媒体で混練したものは、当業者に既知の手法で、触媒形状に成形することができる。成形の手法には、たとえば押出成形法、転動造粒法、油中滴下法などの方法があるが、好ましいのは押出成形法である。成形体の寸法・形状には、とくに制限は

ないが、通常、触媒の断面の直径が1～5mmとなるようにならざるが、成形するのが適当である。とくに、円柱状、四つ葉状等の輪郭をもつた押出成形品を製造するときは、触媒の長さが1～20mm程度のものを容易に得ることができ、実用上好適である。

【0033】[触媒の製造ーそのほか可能な触媒製造手順] その他の触媒成型方法として、硫酸根含有水酸化ジルコニアムと結合材とを水で混練したものを押出成形し、乾燥させ、その後に1種または2種以上の第VIII族金属を含有する水溶液を含浸させることによっても、焼成して触媒とするための前駆体を得ることが可能である。しかし、製造工程が増すことになるから、触媒製造コストが上昇し、結果として不利になる。

【0034】[触媒の製造ー焼成の時点] 本発明の触媒製造方法においては、1種または2種以上の第VIII族金属を担持した硫酸根含有水酸化ジルコニアムの混練物を成形した成形品を、最後に適切な温度で焼成することが肝要である。その理由は、上記のような成形品を焼成して安定化させることにより、水酸化ジルコニアムが酸化ジルコニアム(ジルコニア)に転化し、1種または2種以上の第VIII族金属を担持した硫酸根含有ジルコニアとなり、それが触媒として高い性能を發揮することになるからである。

【0035】従来技術の中には、焼成を経てジルコニアになったものを触媒原料として使用する製造方法があるが、焼成によって原料がすでに強い固体酸性を帯びている結果、結合材である擬ペーマイトのゲルとジルコニア上の硫酸根との結びつきが強くなり過ぎ、硫酸根がアルミニウムによってすべて被覆されてしまう。そうなると、触媒は硫酸根を含有するにもかかわらず、その固体酸性が発現せず、固体酸触媒として機能しないものになってしまう。

【0036】[触媒の製造ー焼成条件] 成形により得られた、触媒前駆体というべきものは、乾燥したのち、焼成して固体酸として安定化させる。「安定化」とは、触媒前駆体を焼成することによって水酸化ジルコニアムの脱水縮合を起こさせ、酸化ジルコニアムに結晶化することである。この安定化のための焼成は、酸化性の雰囲気下、温度550～800℃の範囲、好ましくは600～750℃の範囲で、0.5～10時間にわたり加熱することにより実施する。焼成温度が550℃未満では、ジルコニアム化合物中に残存する水酸化ジルコニアムの割合が多くなり、安定化が不足であって、固体酸性が発現しない。800℃よりも高すぎると、含有させた硫酸根が揮発してしまい、固体酸性を示さない触媒となってしまう。

【0037】[触媒中のイオウ分] 最終的な触媒中のイオウ濃度は、焼成の温度や時間により若干変化するが、0.1～5質量%の範囲にあることが必要である。0.5～4質量%の範囲にあることが好ましい。イオウ濃度

が0.1質量%より少ないと、触媒が固体酸触媒として十分機能せず、活性が不足である。5質量%を超えると、ジルコニアの表面を硫酸根が過剰に覆い、表面に積層して活性点をつぶしてしまうため、この場合もかえつて活性が低下する。

【0038】触媒中のイオウ分の測定には、試料を酸素気流中で燃焼させ、試料中に含まれているイオウ(S)を酸化させて亜硫酸ガス(SO₂)に変え、水分とダストを除去した後、赤外線検出器たとえばソリッド・ステ10ート型の検出器を用いて、SO₂を検出することにより行なう。この分析方法によれば、試料中のイオウ分量を、0.001～99.99%の濃度範囲で求めることができる。

【0039】[触媒の物性] 本発明の製造方法により得られた触媒は、焼成安定化させた後、比表面積が50～200m²/g、とりわけ60～180m²/gの範囲にあることが好ましい。比表面積が50m²/gより小さいものは、一般に第VIII族金属の分散性が低く、反応物と接触する面積が狭いため、固体酸触媒として活用することができない。200m²/gより大きい触媒は、固体酸性を有するが、通常、高い強度を期待することができない。

【0040】本発明の製造方法により得られた触媒は、焼成安定化させた後、全細孔容積が0.05～0.5cc/gであることが好ましい。より好ましい全細孔容積は、0.1～0.4cc/gである。全細孔容積が0.05cc/gより小さいものは、触媒の内部にまで反応物が拡散することができず、結果として反応物の接触効率が悪く、触媒活性が低い。全細孔容積が0.5cc/gより大きいものは、触媒の圧縮強度が低く、実用上の問題がある。

【0041】上記の比表面積と全細孔容積は、常用の表面積および細孔容積測定装置を使用して、窒素吸着法により測定・算出することができる。

【0042】本発明の製造方法により得られた触媒は、焼成安定化させた後、0.3kg/2mm以上の圧縮強度を示すことを要する。圧縮強度が0.3kg/2mmより小さいと、実装置に触媒を充填したときに自重で破壊してしまい、事実上使用することができない。圧縮強度は、通常、0.5kg/2mm以上あることが望ましい。圧縮強度が5.0kg/2mmより大きい触媒は、比表面積や細孔容積が小さく、反応に必要な活性点の数が少ないものになりがちで、結果として活性の低い触媒が多い。

【0043】[水素化脱硫異性化の方法] 本発明の触媒を使用して、炭化水素の脱硫と同時に異性化を行なう方法の対象とする原料油としては、原油の常圧蒸留装置から留出したライトナフサ、同じく原油の常圧蒸留装置から留出したホールナフサから分離したライトナフサ、またはライトナフサにマーロックス処理を施したマーロッ50

クスナフサなどの、有機イオウを含有する軽質炭化水素油が好適である。とくに好適な原料油は、ASTM蒸留温度が25~130°C、好ましくは25~110°Cのライトナフサである。

【0044】有機イオウの含有量についていえば、700質量ppm以下、好ましくは10~500質量ppm、さらに好ましくは10~200質量ppm程度のライトナフサが、有利に使用できる。イオウ分が数ppmまたはそれ以下の軽質炭化水素油も原料として使用できることは、いうまでもない。

【0045】[有機イオウ化合物の例]ライトナフサに含まれている有機イオウ化合物の代表例を挙げれば、チオール化合物($R-SH$)として、2-プロパンチオール(CH_3)₂CH-SH、エタンチオール C_2H_5-SH 、スルフィド化合物($R-S-R$)としてメチルエチルスルフィド $CH_3-S-C_2H_5$ 、ジスルフィド化合物($R-SS-R$)としてエチルイソプロピルジスルフィド $C_2H_5-SS-CH(CH_3)_2$ などである。本発明の触媒を用いれば、これらの有機イオウ化合物を、原料油の異性化と同時に水素化脱硫することができ、脱硫が実現する。

【0046】[原料油中の他の成分]触媒活性をより長期にわたり維持するためには、原料とするライトナフサ中の芳香族、不飽和炭化水素および高級炭化水素の量は、少ない方がよい。ベンゼン量は5容量%以下、できれば3容量%以下に、ナフテン量は12容量%以下、できれば9容量%以下に、C₇化合物は15容量%以下、できれば10容量%以下に、それぞれ抑えたい。

【0047】[反応条件]本発明の水素化脱硫異性化反応の条件は、つぎのとおりであって、

反応温度: 160~240°C、好ましくは180~220°C

反応圧力: 1.0~4.5MPa、好ましくは1.4~3.5MPa

LHSV: 1.0~10h⁻¹、好ましくは1.0~5h⁻¹

水素/油比: 100~1000NL/L、好ましくは150~800NL/L

反応温度が160°Cより低いと触媒の寿命が短くなり、一方、240°C以上では軽質炭化水素油の分解が進んで、生成油の收率が低下する。そのほかの条件すなわち反応圧力、LHSV、水素/油比は、従来行なわれている軽質炭化水素油の異性化反応条件と、ほぼ同様である。

【0048】本発明の触媒は、従来の異性化反応の触媒と置き換えて使用することができ、それによって、単なる異性化でなく、水素化脱硫と異性化とが同時に進行する。すなわち、軽質炭化水素油中の有機イオウ化合物を水素化脱硫して硫化水素に変換し、イオウ分を数ppm以下にすると同時に直接異性化することができ、イオウ

分を含まない、オクタン価が向上した生成油を得ることができる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0050】[実施例1]触媒Aの製造

(1) $SO_4/Zr(OH)_4$ の製造

水酸化ジルコニウム $Zr(OH)_4$ 400gを1N-硫酸

10 400g中に投入し、30分間攪拌した。攪拌後、濾過して得た固体分を110°Cで一昼夜乾燥し、硫酸根を含有する水酸化ジルコニウム $SO_4/Zr(OH)_4$ 452gを得た。

(2)触媒の成形

上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム357gと市販の擬ペーマイト(触媒化成(株)製、以下同じ)47.5gをよく混合した後、混合物に、テトラアンミンジクロロパラジウム[$Pd(NH_3)_4$] $C_{12}H_2O_4$ 74gを溶解した水溶液200gを添加して、混練した。混練物を

20 直径1.8mmの孔から押し出し、110°Cで2時間乾燥して、 $Pd/SO_4/Zr(OH)_4-Al_2O_3$ の成形体420gを得た。

(3)成形体の焼成安定化

このようにして得た成形体をマッシュル炉で、600°Cに3時間焼成し、最終生成物である触媒A、すなわち、 $Pd/SO_4/ZrO_2-Al_2O_3$ 335gを得た。

【0051】[実施例2]

(1) $SO_4/Zr(OH)_4$ の製造

水酸化ジルコニウム $Zr(OH)_4$ 400gを1N-硫酸

30 400gに投入して、30分間攪拌した。攪拌後、濾過して得た固体分を110°Cで一昼夜乾燥し、硫酸根含有水酸化ジルコニウム $SO_4/Zr(OH)_4$ 452gを得た。

(2) $Pd/SO_4/Zr(OH)_4$ の製造

塩化パラジウム3.8gを塩酸に溶かした溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム380gを入れ、 Pd 塩を含浸させた。その後、110°Cで一昼夜乾燥し、パラジウム担持硫酸根含有水酸化ジルコニウム $Pd/SO_4/Zr(OH)_4$ 382gを得た。

(3)触媒の成形

上記のパラジウム担持硫酸根含有水酸化ジルコニウム357gと市販の擬ペーマイト47.5gとをよく混合した後、混合物に水200gを添加して、混練した。混練物を直径1.8mmの孔から押し出し、110°Cで2時間乾燥して、 $Pd/SO_4/Zr(OH)_4-Al_2O_3$ の成形体420gを得た。

(4)成形体の焼成安定化

このようにして得た成形体を、マッシュル炉で、600°Cに3時間焼成し、最終生成物である触媒B、すなわち $Pd/SO_4/ZrO_2-Al_2O_3$ 335gを得た。

【0052】[実施例3]

(1) $Pd \cdot Pt / SO_4 / Zr(OH)_4$ の製造

テトラアンミンジクロロパラジウム [$Pd(NH_3)_4$]Cl₂·H₂O の 7.11 g、テトラアンミンジクロロ白金 [$Pt(NH_3)_4$]Cl₂·H₂O の 2.04 g および硫酸アンモニウム (NH_4)₂SO₄ の 60.2 g を溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム 45.0 g を入れ、Pd 塩と Pt 塩とイオウ分を含浸させた。その後、110°C で一昼夜乾燥し、パラジウム-白金担持硫酸根含有水酸化ジルコニウム $Pd \cdot Pt / SO_4 / Zr(OH)_4$ 46.9 g を得た。

(2) 触媒の成形

上記のパラジウム-白金担持硫酸根含有水酸化ジルコニウム $Pd \cdot Pt / SO_4 / Zr(OH)_4$ の 35.7 g と市販の擬ペーマイト 47.5 g とをよく混合した後、水 200 g を添加して混練し、直径 1.8 mm の孔から押し出し、110°C で 2 時間乾燥することにより、 $Pd \cdot Pt / SO_4 / Zr(OH)_4 - Al_2O_3$ の成型体 42.0 g を得た。

(3) 成形体の焼成安定化

このようにして得た成型体を、マッフル炉で 600°C に 3 時間焼成し、最終生成物である触媒 C すなわち、 $Pd \cdot Pt / SO_4 / ZrO_2 - Al_2O_3$ 33.6 g を得た。

【0053】[実施例4] 実施例1の操作を繰り返した。ただし、触媒の成形工程において硫酸根含有水酸化ジルコニウムを 37.7 g とし、市販の擬ペーマイトの量を 23.5 g とし、成形体の焼成安定化工程において焼成温度を 550°C にした。最終生成物である触媒 D すなわち、 $Pd / SO_4 / ZrO_2 - Al_2O_3$ 33.5 g を得た。

【0054】[実施例5] 実施例1の操作を繰り返した。ただし、触媒の成形工程において硫酸根含有水酸化ジルコニウムを 31.9 g に、市販の擬ペーマイト 94.0 g に、成形体の焼成安定化工程において焼成温度を 800°C に変更した。最終生成物である触媒 E すなわち、 $Pd / SO_4 / ZrO_2 - Al_2O_3$ 33.7 g を得た。

【0055】[実施例6]

(1) $SO_4 / ZrO(OH)_2$ の製造

部分酸化水酸化ジルコニウム $ZrO(OH)_2$ の 400 g を 1 N-硫酸 4000 g に投入し、30 分間攪拌した。攪拌後、濾過し、得られた固体分を 110°C で一昼夜乾燥し、硫酸根含有部分酸化水酸化ジルコニウム $SO_4 / ZrO(OH)_2$ を 43.5 g 得た。

(2) 触媒の成形

上記の硫酸含有部分酸化水酸化ジルコニウム 34.7 g と市販の擬ペーマイト 47.5 g をよく混合した後、これにテトラアンミンジクロロパラジウム 4.74 g を溶解した水溶液 200 g を添加して混練し、混練物を直径 1.8 mm の孔から押し出して、110°C で 2 時間乾燥し、 $Pd / SO_4 / ZrO(OH)_2 - Al_2O_3$ の成

形体 41.5 g を得た。

(3) 成形体の焼成安定化

このようにして得た成形体を、マッフル炉で 600°C に 3 時間焼成し、最終生成物である触媒 F すなわち、 $Pd / SO_4 / ZrO_2 - Al_2O_3$ 33.3 g を得た。

【0056】[比較例1] 硫酸根含有水酸化ジルコニウムを 600°C で焼成し、硫酸根含有酸化ジルコニウム SO_4 / ZrO_2 としたほかは、実施例1と同様にして触媒の成形工程を行ない、成形体の焼成安定化も 600°C で 3 時間行なって、触媒 G すなわち、 $Pd / SO_4 / ZrO_2 - Al_2O_3$ 35.0 g を得た。

【0057】[比較例2] パラジウム担持硫酸根含有水酸化ジルコニウムを 600°C で焼成し、パラジウム担持硫酸根含有酸化ジルコニウム $Pd / SO_4 / ZrO_2$ とした以外は、実施例2と同様にして触媒の成形工程を行ない、成形体の焼成安定化も 600°C で 3 時間行なって、触媒 H すなわち、 $Pd / SO_4 / ZrO_2 - Al_2O_3$ 34.9 g を得た。

【0058】[比較例3]

(1) 触媒の成形

酸化ジルコニウム 31.0 g と市販の擬ペーマイト 47.5 g とをよく混合した後、これにテトラアンミンジクロロパラジウム 4.74 g と硫酸アンモニウム (NH_4)₂SO₄ 40.1 g とを溶解した水溶液を添加して混練した。混練物を直径 1.8 mm の孔から押し出して成形し、110°C で 2 時間乾燥することによって、 $Pd / SO_4 / ZrO_2 - Al_2O_3$ の成形体 38.0 g を得た。

(2) 成形体の焼成安定化

このようにして得た成形体を、マッフル炉で 600°C に 3 時間焼成し、最終生成物である触媒 I すなわち、 $Pd / SO_4 / ZrO_2 - Al_2O_3$ 33.6 g を得た。

【0059】[比較例4] 成形体の焼成安定化工程において焼成温度を 500°C としたほかは、実施例1と同様の方法で触媒を製造した。触媒 J すなわち、 $Pd / SO_4 / ZrO_2 - Al_2O_3$ の 35.0 g を得た。

【0060】[比較例5] 成形体の焼成安定化工程において焼成温度を 900°C としたほかは、実施例1と同様の方法で触媒を製造した。触媒 K すなわち、 $Pd / SO_4 / ZrO_2 - Al_2O_3$ の 32.0 g を得た。

【0061】[比較例6] 触媒の成形工程において、擬ペーマイトに代えて γ -アルミナの微粉末 33.3 g を使用したほかは、実施例1と同様の方法で触媒を製造した。触媒 L すなわち、 $Pd / SO_4 / ZrO_2 - Al_2O_3$ 33.3 g を得た。

【0062】[比較例7] 触媒の成形工程において擬ペーマイトに代えて市販のシリカゾル「SI-350」

(触媒化成製) 100 g を使用したほかは、実施例1と同様の方法で触媒を製造した。触媒 M すなわち、 $Pd / SO_4 / ZrO_2 - SiO_2$ 33.3 g を得た。

【0063】[触媒物性の試験] 上記の実施例1～6 お

および比較例1～7で製造した触媒について、比表面積、細孔容積、イオウ含有量および圧縮強度を測定した。比表面積および細孔容積の測定には、日本ベル(株)製の高精度全自動ガス吸着装置「BELSORP 28」を使用した。イオウ分の含有量は、LECO社のイオウ分分析計「SC-132」を用いて測定した。触媒の圧縮強度は、木屋製作所製の木屋式硬度計で測定した。サン*

* プルとして、2mm程度の長さを有する円柱状の成形触媒を20個選び、触媒の横方向の強度を測定し、その平均値を圧縮強度とした。

【0064】実施例1～6および比較例1～7で製造した触媒の製造条件および物性を、表1(実施例)および表2(比較例)にまとめて示す。

【0065】表 1

	実施例1	実施例2	実施例3
触媒	A	B	C
成形原料	$\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$	$\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$	$\text{Pd}, \text{Pt}/\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$
結合材	擬ペーマイト	擬ペーマイト	擬ペーマイト
混練液	Pd塩水溶液	水	水
Pd含有量(質量%)	0.5	0.5	0.5
Pt含有量(質量%)	—	—	0.2
焼成条件	600°C × 3時間	600°C × 3時間	600°C × 3時間
比表面積(m^2/g)	128	117	125
細孔容積(ml/g)	0.196	0.178	0.175
イオウ分(質量%)	2.8	2.5	1.7
圧縮強度($\text{kg}/2\text{mm}$)	1.8	1.5	1.2
Al_2O_3 含有量 (質量%)	10	10	10

【0066】表 1 (続き)

	実施例4	実施例5	実施例6
触媒	D	E	F
成形原料	$\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$	$\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$	$\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$
結合材	擬ペーマイト	擬ペーマイト	擬ペーマイト
混練液	Pd塩水溶液	Pd塩水溶液	Pd塩水溶液
Pd含有量(質量%)	0.5	0.5	0.5
Pt含有量(質量%)	—	—	—
焼成条件	550°C × 3時間	800°C × 3時間	600°C × 3時間
比表面積(m^2/g)	135	120	140
細孔容積(ml/g)	0.150	0.330	0.160
イオウ分(質量%)	3.0	0.5	0.5
圧縮強度($\text{kg}/2\text{mm}$)	0.7	3.0	1.5
Al_2O_3 含有量 (質量%)	5	20	10

【0067】表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
触媒	G	H	I	J
成形原料	SO_4/ZrO_2	$\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	ZrO_2	$\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$
結合材	擬ペーマイト	擬ペーマイト	擬ペーマイト	擬ペーマイト
混練液	Pd塩水溶液	水	(Pd塩+硫酸)	Pd塩水溶液 水溶液
Pd含有量 (質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5
Pt含有量 (質量%)	—	—	—	—
焼成条件	600°C × 3時間	600°C × 3時間	800°C × 3時間	500°C × 3時間
比表面積 (m^2/g)	110	101	67	115
細孔容積 (ml/g)	0.101	0.087	0.054	0.135
イオウ分 (質量%)	2.0	2.1	2.8	4.5
圧縮強度 (kg/2mm)	3.3	3.5	0.1	1.2
Al_2O_3 含有量 (質量%)	10	10	10	10

【0068】表 2 (続き)

	比較例5	比較例6	比較例7
触媒	K	L	M
成形原料	$\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$	$\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$	$\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$
結合材	擬ペーマイト	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	SiO_2 ゾル
混練液	Pd塩水溶液	Pd塩水溶液	Pd塩水溶液
Pd含有量(質量%)	0.5	0.5	0.5
Pt含有量(質量%)	—	—	—
焼成条件	900°C × 3時間	600°C × 3時間	600°C × 3時間
比表面積(m^2/g)	5.6	10.5	8.9
細孔容積(ml/g)	0.270	0.511	0.453
イオウ分(質量%)	0.1	1.3	1.0
圧縮強度(kg/2mm)	1.2	0.1	0.1
Al_2O_3 含有量 (質量%)	10	10	10

【0069】上記した触媒物性値のデータから、本発明から逸脱した製造方法で製造した触媒、すなわち比較例3、6および7の触媒は、圧縮強度が0.1kg/2mm程度と低く、実用上不適格であることがわかる。

【0070】【触媒使用例】触媒充填量が7m³の固定床流通式反応器に触媒を充填し、そこへ、原料炭化水素油として簡易脱硫装置(マーロックス)からのライトナフサを供給し、異性化反応を行なった。反応条件はつき

のとおりである。

ライトナフサ中のイオウ分: 160 質量ppm

ライトナフサ中のi-C₅分: 41%

反応温度: 200°C

LHSV: 1.5/h⁻¹

【0071】通油開始150時間後に、反応管出口組成をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表3に示す。表3における「C₅異性体率」は、つぎの式で定義される:

* 【0072】表 3

反応水素圧力: 3.0 MPa

水素/油比: 350 NL/L

* C₅異性体率(%) = (反応生成油に占めるi-C₅成分の質量% / 反応生成油に占めるC₅成分全量の質量%) × 100

触媒	例	C ₅ 異性体率(%)	触媒	例	C ₅ 異性体率(%)
A	実施例1	63	G	比較例1	48
B	実施例2	62	H	比較例2	45
C	実施例3	67	I	比較例3	43
D	実施例4	58	J	比較例4	41
E	実施例5	56	K	比較例5	45
F	実施例6	61	L	比較例6	47
			M	比較例7	43

【0073】表3のデータは、本発明の製造方法に従つて製造した触媒、すなわち実施例1～6の触媒を用いて固体酸触媒の代表的反応である異性化反応を行なえば、反応生成油中のC₅異性体率が56%以上に達することを示しており、これらがすぐれた固体酸触媒であることがわかる。本発明の条件を逸脱した硫酸含有酸化ジルコニウムを用いた比較例1および2や、焼成条件を満たさない比較例4および5は、いずれもC₅異性体率が50%以下であって、実施例に及ばない。

【0074】実施例1～6の触媒A～Fを用いた反応においては、原料油中の有機イオウ化合物は、すべて水素化され硫化水素に変換された。生成した硫化水素は、生※

※成油中に飽和量だけ溶け込んでいるが、反応生成油の成分中の有機イオウ化合物は、濃度0 ppmであった。

【0075】

【発明の効果】本発明に従う方法により製造した触媒は、結合材の配合量が少なくて、高い圧縮強度を有する。そのため、触媒が取り扱いやすく、固定床の反応器に充填しても自重で破壊する心配がなく、工業上の利用価値が高い。固体酸触媒として高い触媒活性を有するとともに、上記実施例で挙げたイオウを含有するナフサの異性化反応にも使用することができ、実使用上きわめて有効である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

C 10 G 69/10

F I

テマコード(参考)

C 10 G 69/10

(72) 発明者 川上 敬士

埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 馬場 浩二

埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 木村 孝夫

埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油
株式会社中央研究所内

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA12 BA01A

BA01B BA05A BA05B BA45A

BB02A BB02B BB05C BB10A

BB10B BC51C BC65A BC67A

BC68A BC69A BC70A BC72B

BC74A BC75B CC02 CC14

EA02Y EB18Y EC02X EC02Y

EC03X EC03Y EC06X EC06Y

ED03 FA01 FA02 FB07 FB14

FB30 FB65 FC02 FC07

4H029 CA00 DA00